

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-38047  
(P2002-38047A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム* (参考)
C 0 9 B 67/22		C 0 9 B 67/22	F 2 H 0 6 8
G 0 3 G 5/05	1 0 1	G 0 3 G 5/05	1 0 1
5/06	3 7 1	5/06	3 7 1
	3 8 0		3 8 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-220537(P2000-220537)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 早田 裕文

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 BA36 BA38 BA39 EA05  
FA07

(54) 【発明の名称】 混成顔料、混成顔料の製造方法、及び該混成顔料を用いた電子写真感光体、画像形成装置、プロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 大光量露光による疲労が少なく、繰り返し使用後も感光体1回転目と2回転目以降の帯電性の差が少なく、一回転目から良好な画像を形成できる電子写真感光体、画像形成装置、プロセスカートリッジの提供。

【解決手段】 1つ以上の金属原子含有化合物と無金属顔料を混成させて得られる混成顔料のX線回折パターンが前記無金属顔料のX線回折パターンと実質同一であることを特徴とする混成顔料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1つ以上の金属原子含有化合物と無金属顔料を混成させて得られる混成顔料のX線回折パターンが前記無金属顔料のX線回折パターンと実質同一であることを特徴とする混成顔料。

【請求項2】 前記混成顔料の金属原子がTi、Cu、Fe、V、Ga、Si、Pb、Al、Zn、Mgから選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項1に記載の混成顔料。

【請求項3】 前記混成顔料の金属原子含有量が50ppm～10000ppmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の混成顔料。

【請求項4】 前記金属原子含有化合物が金属フタロシ\*化合物(1)

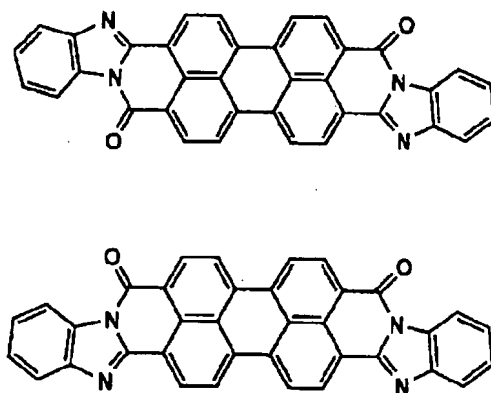
\*アニン化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の混成顔料。

【請求項5】 前記混成顔料中の金属フタロシアニン化合物の含有量が0.01～10質量%であることを特徴とする請求項4に記載の混成顔料。

【請求項6】 前記混成顔料はペリレン化合物を主成分として含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の混成顔料。

【請求項7】 前記ペリレン化合物は下記構造で表される化合物(1)のビスイミダゾールペリレンであることを特徴とする請求項6に記載の混成顔料。

【化1】



【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の混成顔料をアシッドペースト処理により製造することを特徴とする混成顔料の製造方法。

【請求項9】 請求項1～7のいずれか1項に記載の混成顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項10】 電子写真感光体の周辺に少なくとも帯電、像露光、現像、転写の各手段を有する画像形成装置において、請求項9に記載の電子写真感光体を用いて画像を形成することを特徴とする画像形成装置。

【請求項11】 電子写真感光体の周辺に少なくとも帯電、像露光、現像、転写の各手段を有する画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカートリッジは請求項9に記載の電子写真感光体と帯電手段、像露光手段、現像手段、転写手段の少なくとも1つを組み合わせて有しており、且つ前記画像形成装置に出し入れ自由に設計されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光電変換を可能とする顔料（以後、顔料粒子とも云う）、及び顔料の製造方法に関する。また、同顔料を使用し、静電潜像を形成さ

※せるための電子写真感光体に関する。更に、前記感光体を用いた画像形成装置、プロセスカートリッジに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 2, 4, 6-トリニトロ-9-フルオレンンとポリ-N-ビニルカルバゾールの電荷移動錯体を用いた電子写真感光体（以後、単に感光体とも云う）が発見されて以来、有機電子写真感光体の開発が進み、年をおって感光体の感度、耐久性等の向上が報告されている。また、機能分離型の有機感光体が開発され、今日まで様々な化合物が発表されてきている。

【0003】 電荷発生物質に関して言えば、安定した高速、高感度性能の要求に対して、各種アゾ顔料、縮合多環系顔料、各種フタロシアニン顔料等の研究で成果が報告されており、それぞれの化合物群においてかなり高感度の化合物が開発されている。

【0004】 しかし、単純な電荷発生効率の向上を別にとすると電荷発生物質に対する要求の全てが解決されたわけではなく、依然次の様な問題が残されている。アゾ顔料は顔料純度の向上が困難なため安定した高水準の性能を得ることが難しい。フタロシアニン系顔料は温度、湿度等の環境差による性能の変化が比較的大きく、また線

り返し長期間使用した場合に休止直後の帯電電位が2回目以降の帯電電位よりも低くなる問題を有する。この現象は特に反転現象では感光体1回転目に画像形成したコピー画像が2回転目以降に比較して明らかに劣る原因となる。画像欠陥としては本来白地へのトナーカブリとして現れるため目立ちやすく深刻である。

【0005】この問題に対応するためにやむなく感光体の最初の1～数回転を空回しにして帯電電位の安定化をはかり、その後の2～数回転後より画像形成するプロセスを採用している。従って、感光体の空回し分の消費電力を無駄にし、また一枚目の画像を出力するまでの時間にも無駄を生ずることになり地球環境、資源の保護、高速性達成の障害となっており解決が望まれている。

【0006】一方結合多環系顔料は安定性には優れているが吸収波長が短いものが多く近年のデジタル化の光源である半導体レーザー光に対して実用感度を有さないものが多い。そのなかでもビスイミダゾールペリレンは700nm近傍の波長領域でも高い電荷発生効率を示し、環境や長期使用時の電子写真特性の安定性において優れている。しかし、惜しくは強露光の継続で著しく感度が低下する問題点を有しており、露光強度の強い半導体レーザー光源で使用した場合には極端な感度低下をひきおこしてしまうため使用条件が制約されている。

【0007】一般に、電子写真感光体に複数の顔料粒子等を混合して使用する際には、作製時には別々に作製された異なる種類の粒子を混ぜ合わせて分散等の手段により外観上均一な状態を得るか、もしくは、はじめに分散等により微細化した異なる粒子同士を混ぜ合わせて均一な状態を得ている。特開平7-128889号等によれば、前記方法でガリウムフタロシアニンとビスイミダゾールペリレン化合物を混合して電荷発生層を形成している。

【0008】一方、粒子作製段階で複数の物質を一旦分子レベルで混合した後にそれらの物質を同時に含有する粒子を作製する方法も知られている。分子レベルで混合する手段としては共蒸着、アシッドペースト処理、溶融混合等がある。この様な手法を用い電荷発生剤を作製した例としては特開平7-114196号（チタニルフタロシアニン／ペリレンビスイミド混合）、特開平9-157540号（異種フタロシアニン混合）、特開平3-50553号（異種フタロシアニン、ナフタロシアニン混合）、特開平7-5715号（無金属フタロシアニン／ペリレンカルボン酸ジイミド、ジイミダゾール混合）、特開平8-110649号（チタニルフタロシアニン／無金属フタロシアニン混合）、等に記載がある。

【0009】しかし、これら発明の目的は既存の結晶形の新規化、分光感度の広域化や高感度化が主なものであり前記のような強露光による光疲労や繰り返し使用後の帯電性変化の問題についてはなんら解決の手段を示していない。

【0010】このように電子写真感光体を形成した際に理想的な電子写真特性と安定性を両立し得る電荷発生物質は未だ見いだされていないのが実状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記従来技術の問題点に鑑み下記の性能を達成した顔料、及び該顔料の製造方法、該顔料粒子を用いた電子写真感光体、該電子写真感光体を用いた画像形成装置、プロセスカートリッジを提供する事である。

1) 大光量露光による疲労が少ない。

2) 繰り返し使用後も感光体1回転目と2回転目以降の帯電性の差が少なく、一回転目から良好な画像を形成する。

3) 高温、高湿、低温、低湿等の使用環境の変化に対して電位、画像が安定している。

4) 繰り返し使用時の感光体特性変化が少なく画像が安定している。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は以上の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、以下に記述する構成により前記の目的を達成し得る事を見いだした。

【0013】1. 1つ以上の金属原子含有化合物と無金属顔料を混成させて得られる混成顔料のX線回折パターンが前記無金属顔料のX線回折パターンと実質同一であることを特徴とする混成顔料。

【0014】2. 前記混成顔料の金属原子がTi、Cu、Fe、V、Ga、Si、Pb、Al、Zn、Mgから選択される少なくとも1つであることを特徴とする前記1に記載の混成顔料。

【0015】3. 前記混成顔料の金属原子含有量が50ppm～10000ppmであることを特徴とする前記1又は2に記載の混成顔料。

【0016】4. 前記金属原子含有化合物が金属フタロシアニン化合物であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の混成顔料。

【0017】5. 前記混成顔料中の金属フタロシアニン化合物の含有量が0.01～10質量%であることを特徴とする前記4に記載の混成顔料。

【0018】6. 前記混成顔料はペリレン化合物を主成分として含有することを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の混成顔料。

【0019】7. 前記ペリレン化合物は前記構造で表される化合物(1)のビスイミダゾールペリレンであることを特徴とする前記6に記載の混成顔料。

【0020】8. 前記1～7のいずれか1項に記載の混成顔料をアシッドペースト処理により製造することを特徴とする混成顔料の製造方法。

【0021】9. 前記1～7のいずれか1項に記載の混成顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0022】10. 電子写真感光体の周辺に少なくとも

10

20

30

40

50

帯電、像露光、現像、転写の各手段を有する画像形成装置において、前記9に記載の電子写真感光体を用いて画像を形成することを特徴とする画像形成装置。

【0023】11. 電子写真感光体の周辺に少なくとも帯電、像露光、現像、転写の各手段を有する画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカートリッジは前記9に記載の電子写真感光体と帯電手段、像露光手段、現像手段、転写手段の少なくとも1つを組み合わせて有しており、且つ前記画像形成装置に出し入れ自由に設計されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【0024】以下本発明について説明する。本発明の主要技術である顔料粒子中の金属原子含有状態についてその特徴を説明する。

【0025】まず、顔料粒子作製後に複数の物質、化合物を混ぜ合わせる手段を顔料混合もしくは顔料混合粒子と記する。

【0026】また、顔料粒子作製段階で複数の物質を分子レベルで混合する操作を混成処理と呼ぶことにし、同操作を経て作製した複数の物質、化合物を含有させた粒子を混成顔料もしくは混成顔料粒子と記する。本発明の顔料粒子はこの混成顔料を基本技術として開発された。

【0027】ここで本発明で記する混成顔料について詳細に説明する。第一に混成顔料は粒子製造段階で複数の物質（例えば、顔料と金属原子含有化合物）を一旦分子レベルで混合する操作を経たことを特徴とする。その後、粒子化する操作を行うため複数の物質、化合物を同時に含有する顔料粒子として形成される。

【0028】混成された物質、化合物の一部は分子状態で粒子中に取り込まれているため混成する物質、化合物のエネルギー準位によっては電荷発生剤の半導体機構中に不純物レベルを作りだすため顔料粒子中のトラップ準位に起因すると思われる様々な問題の解決手段となり得たと推測している。

【0029】また、混成顔料に分散処理等を行い画像欠陥を生じない感光層を形成しうる状態まで微粒化した後も粒子中には混成顔料作製時に混成した複数種の物質、化合物が含有されている。

【0030】一方顔料混合では顔料粒子作製時から混合、分散のいずれの段階においても複数の顔料は粒子としては独立に存在しているものと考えられる、たとえ一部粒子同士が集合体を形成したり、溶解状態で粒子内に浸透したとしても混成のような分子レベルでの均一分散状態から得られた混成顔料とは状態が異なる。

【0031】本発明の1つ以上の金属原子含有化合物と無金属顔料を混成させて得られる混成顔料のX線回折パターンが前記無金属顔料のX線回折パターンと実質同一であることを特徴とする混成顔料を具体的に説明する。為、混成顔料成分の無金属顔料としてベリレン顔料を用い、金属原子含有化合物としては金属フタロシアニン化合物を用いて説明する。ここで、上記無金属顔料とは金属原子を含有しない顔料を意味する。

【0032】即ち、ベリレン顔料に1つ、もしくは複数の金属原子を含有させて得られるベリレン混成顔料のX線回折パターンが前記ベリレン顔料のX線回折パターンと実質同一であるとは以下のことを意味する。

【0033】ベリレンと金属原子含有化合物との混成処理により得られた本発明の混成顔料のX線回折パターンが該金属原子含有化合物を混入させず、該ベリレン顔料のみで同じ処理を行って得られるベリレン顔料のX線回折パターンと実質同一であることを意味する。ここで、実質同一とは混成処理時に混入される前記金属原子含有化合物（例えば、金属フタロシアニン）等による新しいX線回折ピークが発生していないことを意味する。

【0034】以上のようにして得られた本発明の金属原子を含有する混成顔料を電荷発生物質として用いた電子写真感光体は、大光量露光時の感度低下が少なく、繰返し使用時の休止後も感光体1回転目と2回転目の帯電性の差が少ない。また、温度、湿度と言った環境条件の変化に対して非常に安定した電子写真性能を示し、長時間の繰返し使用時にも優れた電子写真性能を維持する。これらの優れた特性により様々な環境、電子写真プロセス条件において安定した電子写真画像を提供することができる。

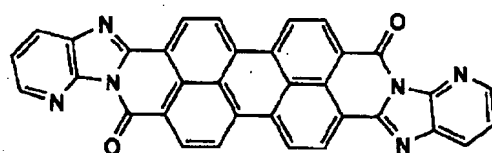
【0035】本発明では混成顔料成分の主たる顔料として無金属のベリレン顔料を用い、金属原子含有化合物としては金属フタロシアニン化合物を用いることが好ましい。

【0036】以下に本発明の優れた特性を具体的に説明するために電子写真感光体を構成するうえで使用する材料の例を示すが、本発明の本質はこれらの具体例によってなんら限定されるものではない。

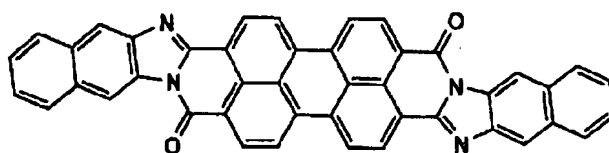
【0037】本発明中のベリレン化合物としては前記化合物(1)以外に下記のような化合物を例示することができる。

【0038】

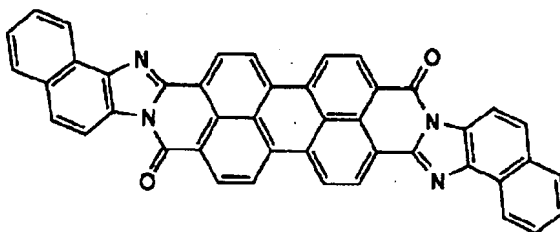
【化2】

7  
化合物(2)

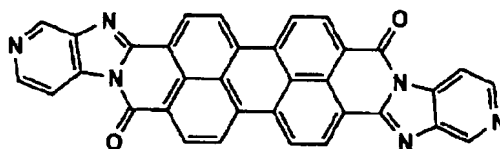
化合物(3)



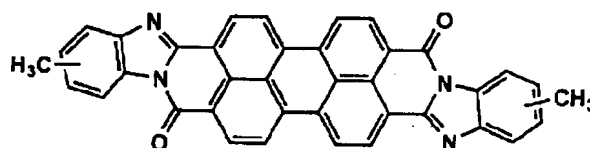
化合物(4)



化合物(5)



化合物(6)

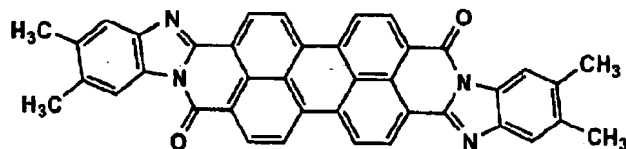


【0039】

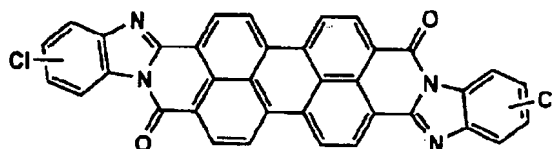
\* 40 \* 【化3】

9  
化合物(7)

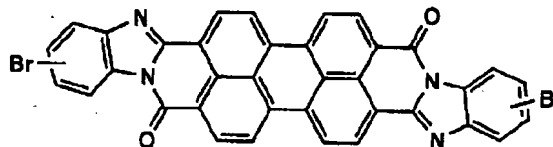
10



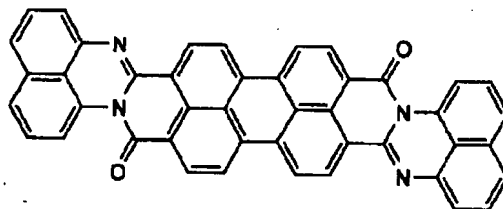
化合物(8)



化合物(9)



化合物(10)



【0040】これらの中でも前記化合物(1)のビスイミダゾールペリレンが最も好ましい。化合物(1)は一般に構造異性体を有している。

【0041】一方、前記混成処理に混入される金属原子含有化合物としては金属原子を有するフタロシアニン化合物が好ましい。該金属原子を有するフタロシアニン化合物としてはTi、Cu、Fe、V、Ga、Si、Pb、Al、Zn、Mgの少なくとも1種の金属を有するフタロシアニン化合物を用いるのが好ましい。更に、Ti、Cu、V及びGaの金属を有するフタロシアニン化合物を用いるのが最も好ましい。そしてペリレン混成顔料の金属原子含有量は50ppm~10000ppmであることが好ましい。本発明のペリレン混成顔料が上記範囲の金属原子を含有することにより、良好な特性を示す電子写真感光体を作製できる。即ち、該混成顔料を電荷発生物質として用いた電子写真感光体は大光量露光時の感度低下が少なく、繰り返し使用時の休止後も感光体1回転目と2回転目の帯電性の差が少ない。

\*【0042】前記ペリレン混成顔料の金属原子含有量を達成するためにはペリレン混成顔料中の金属フタロシアニン化合物の含有量が0.01~10質量%であることが好ましい。ペリレン混成顔料作製の混成処理時にこのような比率の金属フタロシアニンを混合することにより、ペリレン混成顔料の金属原子含有量を50ppm~10000ppmの範囲に調整することができる。

【0043】又、本発明のペリレン混成顔料を得る為に成される混成処理は前記した共蒸着、アシッドペースト処理、熔融混合等の方法があるが、本発明ではアシッドペースト処理による混成処理が好ましい。

【0044】本発明でアシッドペースト処理とは顔料を溶解可能な酸(硫酸等)に一度溶解し、必要により不溶分はフィルターで除去した後、該顔料溶液を適当な貧溶媒(例えば水)中に注ぎ、再度粒子化する処理方法である。実例は後記の合成例で示す。

【0045】次に、本発明のペリレン混成顔料を用いた電子写真感光体の層構成等について記載する。

【0046】本発明においては、キャリア発生層を下層としてキャリア輸送層を上層とする積層型感光体とすることができる。また、キャリア発生物質、キャリア輸送物質、他の添加剤を混合分散して単層型感光体とすることもできる。下層にキャリア輸送物質を含み、上層に電荷発生物質を含む感光体とする事も可能である。いずれの層構成に於いても感光層の上に保護層を設けても良い。また、導電性基体と感光層の間に中間層を設けても良い。

【0047】感光層の形成において、キャリア発生層は、キャリア発生物質を単独もしくはバインダーや添加剤とともに適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布するか、あるいはキャリア発生物質を真空蒸着する方法が有効である。前者の場合、分散手段としては、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等の分散装置が使用できる。

【0048】また、キャリア輸送層はキャリア輸送物質を単独で、もしくはバインダーや添加剤とともに溶解させた溶液をアプリケーション、バーコーター、ディップコーター、リングコーター等を用いて塗布、乾燥して形成する事ができる。中間層、電荷発生層、保護層等も同様の手段にて形成することができる。

【0049】感光層、保護層に用いるバインダーとして有用なポリマーとしては、例えばポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂ならびに、これらの繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。また、これらの絶縁性樹脂の他、ポリビニル-N-カルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0050】キャリア発生物質、キャリア輸送物質の分散媒としては、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンクロライド、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；メチルエチルケトン、シクロヘキ

サノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のアルコール類及びその誘導体；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン等のエーテル類；ビリジンやジエチルアミン等のアミン類；N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類等の窒素化合物；その他脂肪酸及びフェノール類；二硫化炭素や燐酸トリエチル等の硫黄、燐化合物等の1種または2種以上を用いる事ができる。

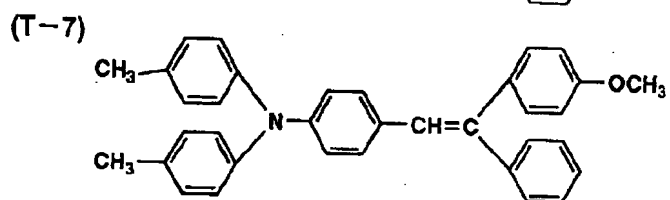
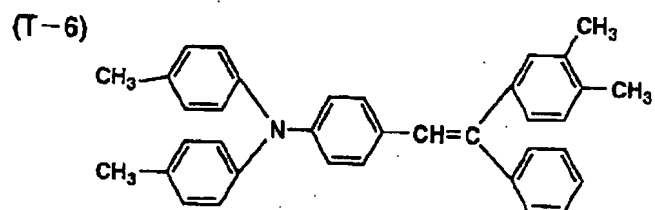
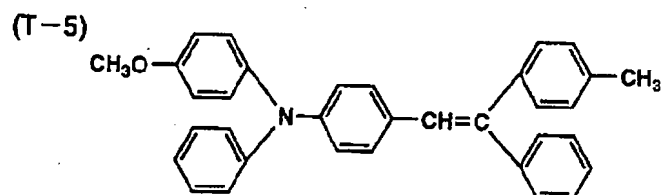
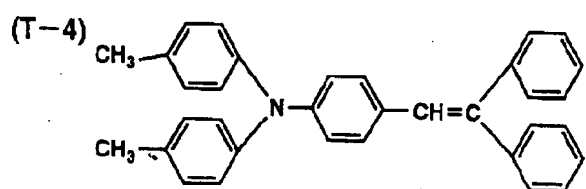
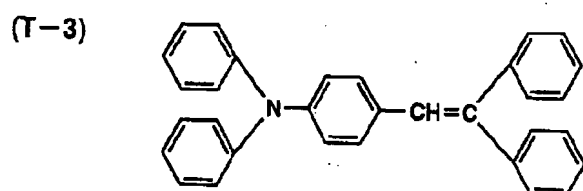
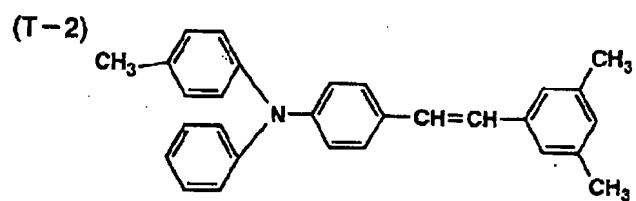
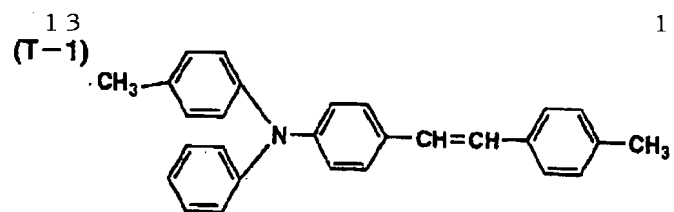
【0051】バインダーに対するキャリア発生物質の割合は、バインダー100質量部に対しキャリア発生物質1~600質量部が望ましい。バインダーに対するキャリア輸送物質の割合はバインダー100質量部に対し、キャリア輸送物質10~500質量部が好ましい。キャリア発生層の厚さは0.01~20 $\mu$ mが好ましい。キャリア輸送層の厚みは一般に1~100 $\mu$ mであるが、さらには5~50 $\mu$ mが好ましい。また、単層型の電子写真感光体の場合、バインダー：添加剤：キャリア発生物質、キャリア輸送物質の割合は100：1~200：1~200：1~200が好ましく、形成される感光層の乾燥膜厚は5~50 $\mu$ mが好ましい。

【0052】導電性支持体としては、金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの基体の上に設けてなるものを用いることができる。

【0053】本発明に於ける感光層においてはキャリア輸送剤としてトリフェニルアミン誘導体、トリフェニルアミン-スチリル誘導体、ヒドラゾン誘導体、テトラフェニルベンジジン誘導体、ブタジエン誘導体等の任意の化合物を使用することができる。具体例を下記に示す。

【0054】

【化4】

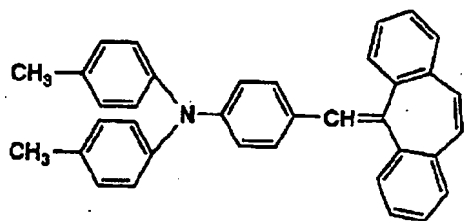




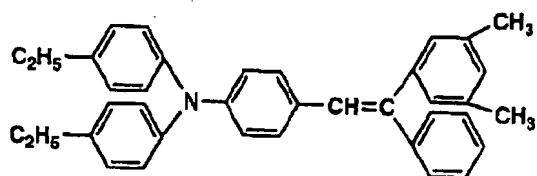
15

16

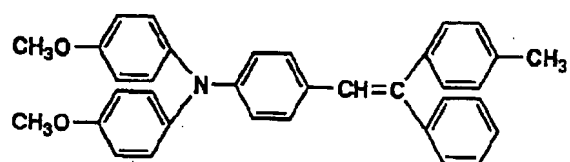
(T-8)



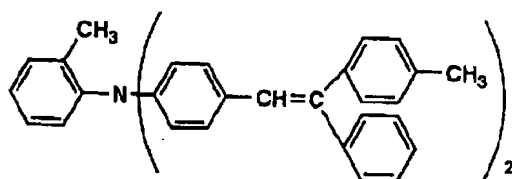
(T-9)



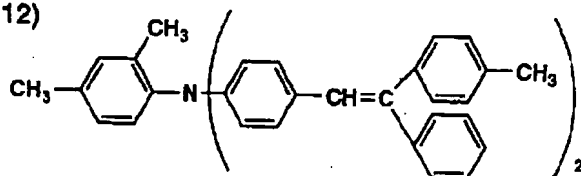
(T-10)



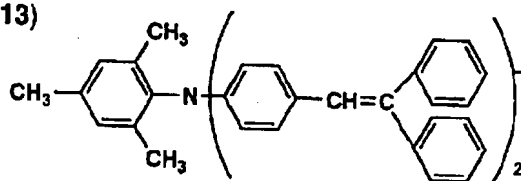
(T-11)



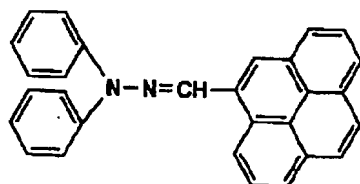
(T-12)



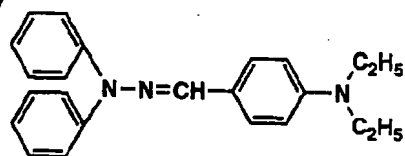
(T-13)



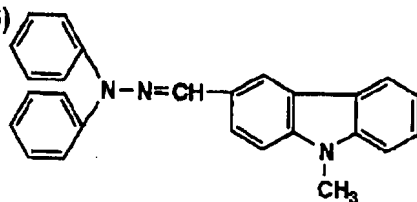
(T-14)



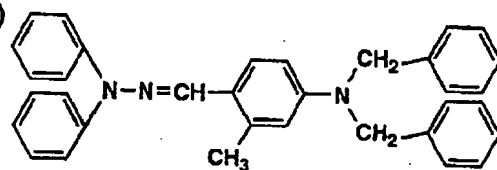
<sup>17</sup>  
(T-15)



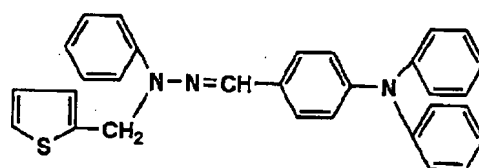
(T-16)



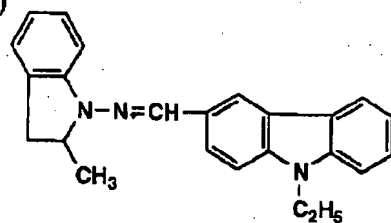
(T-17)



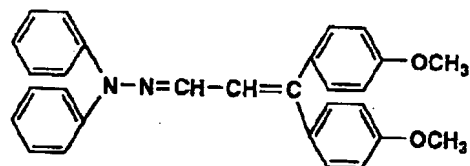
(T-18)



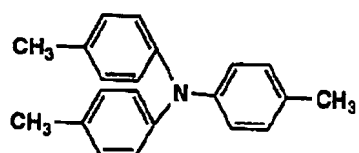
(T-19)



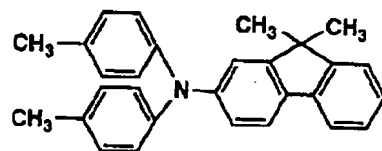
(T-20)



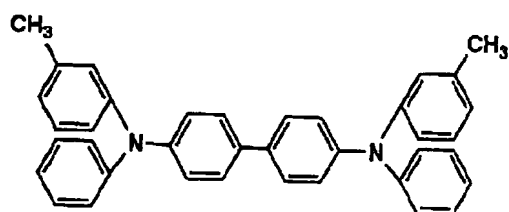
<sup>19</sup>  
(T-21)



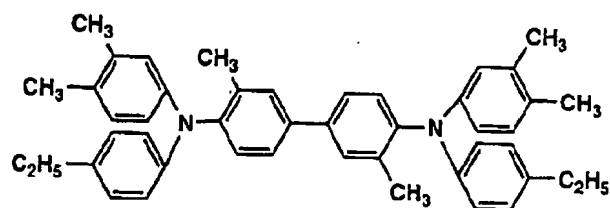
(T-22)



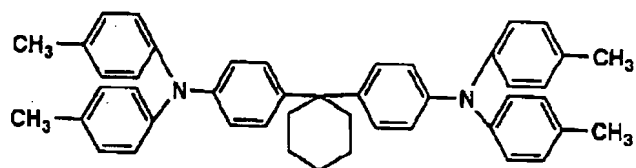
(T-23)



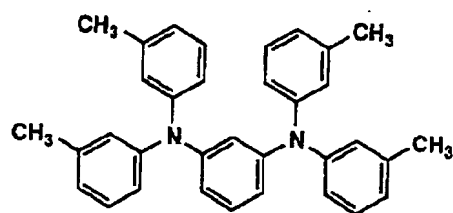
(T-24)



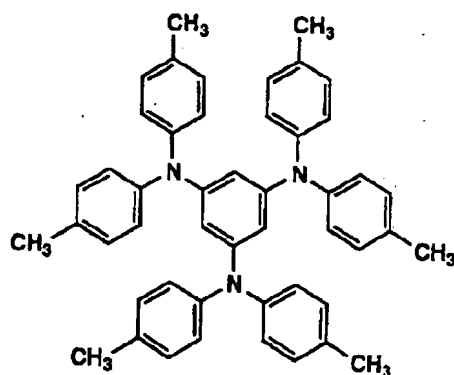
(T-25)



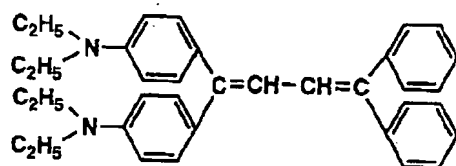
(T-26)



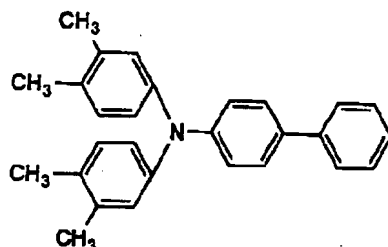
(T-27)



(T-28)



(T-29)



【0059】また感光層に於いては、酸化防止剤を添加する事が出来る。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、パラフェニレンジアミン類、ヒドロキノン類、有機燐化合物類等が挙げられる。

【0060】また感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤また感色補正の染料を含有しても良い。

【0061】本発明のペリレン混成顔料を合成した後、さらに適当な溶剤処理等の手段により所望の結晶形に変換することもできる。

【0062】図1は本発明の画像形成装置の1例としての断面図である。図1において50は像担持体である感光体ドラム（感光体）で、有機感光層をドラム上に塗布し、その上に本発明の樹脂層を塗設した感光体で、接地されて時計方向に駆動回転される。52はスコトロンの帯電器で、感光体ドラム50周面に対し一様な帯電を\*50

\*コロナ放電によって与えられる。この帯電器52による帯電に先だって、前画像形成での感光体の履歴をなくすために発光ダイオード等を用いた露光部51による露光を行って感光体周面の除電をしてもよい。

【0063】感光体への一様帯電ののち像露光器53により画像信号に基づいた像露光が行われる。この図の像露光器53は図示しないレーザーダイオードを露光光源とする。回転するポリゴンミラー531、fθレンズ等を経て反射ミラー542により光路を曲げられた光により感光体ドラム上の走査がなされ、静電潜像が形成される。

【0064】その静電潜像は次いで現像器54で現像される。感光体ドラム50周縁にはトナーとキャリアとから成る現像剤を内蔵した現像器54が設けられていて、マグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ541によって現像が行われる。現像剤は、例えば前述のフェライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂

をコーティングしたキャリアと、前述のスチレンアクリル系樹脂を主材料としてカーボンブラック等の着色剤と荷電制御剤と本発明の低分子量ポリオレフィンからなる着色粒子に、シリカ、酸化チタン等を外添したトナーとからなるもので、現像剤は層形成手段によって現像スリーブ541上に100~600 $\mu$ mの層厚に規制されて現像域へと搬送され、現像が行われる。この時通常は感光体ドラム50と現像スリーブ541の間に直流バイアス、必要に応じて交流バイアス電圧をかけて現像が行われる。また、現像剤は感光体に対して接触あるいは非接触の状態で見られる。

【0065】記録紙Pは画像形成後、転写のタイミングの整った時点で給紙ローラー57の回転動作により転写域へと給紙される。

【0066】転写域においては転写のタイミングに同期して感光体ドラム50の周面に転写ローラー（転写器）58が圧接され、給紙された記録紙Pを挟着して転写される。

【0067】次いで記録紙Pは転写ローラーとほぼ同時に圧接状態とされた分離ブラシ（分離器）59によって除電がなされ、感光体ドラム50の周面により分離して定着装置60に搬送され、熱ローラー601と圧着ローラー602の加熱、加圧によってトナーを溶着したのち排紙ローラー61を介して装置外部に排出される。なお前記の転写ローラー58及び分離ブラシ59は記録紙Pの通過後感光体ドラム50の周面より退避離開して次なるトナー像の形成に備える。

【0068】一方記録紙Pを分離した後の感光体ドラム50は、クリーニング器62のブレード621の圧接により残留トナーを除去・清掃し、再び露光部51による除電と帯電器52による帯電を受けて次なる画像形成のプロセスに入る。

【0069】尚、70は感光体、帯電器、転写器・分離器及びクリーニング器が一体化されている着脱可能なプロセスカートリッジである。

【0070】電子写真画像形成装置としては、上述の感光体と、現像器、クリーニング器等の構成要素をプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。又、帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器の少なくとも1つを感光体とともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成としても良い。

【0071】プロセスカートリッジには、一般には以下に示す一体型カートリッジ及び分離型カートリッジがある。一体型カートリッジとは、帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器の少なくとも1つを感光体とともに一体に構成し、装置本体に着脱可能な構成であり、分離型カートリッジとは感光体とは別

体に構成されている帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器であるが、装置本体に着脱可能な構成であり、装置本体に組み込まれた時には感光体と一体化される。本発明におけるプロセスカートリッジは上記双方のタイプのカートリッジを含む。

【0072】又、前記画像形成装置は、感光体ドラムと、帯電器、現像器、クリーニング器あるいはリサイクル部材等の少なくとも一つを含むプロセスカートリッジを搭載する形態にすることもできる。

【0073】次に、転写紙は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【0074】像露光は、電子写真画像形成装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光を感光体に照射すること、或いはセンサーで原稿を読み取り信号化し、この信号に従ってレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、又は液晶シャッターアレイの駆動を行い感光体に光を照射することなどにより行われる。

【0075】尚、ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、像露光器53は受信データをプリントするための露光を行うことになる。

【0076】本発明の電子写真感光体は、複写機、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適用し得るものであるが、更には電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版、ファクシミリ等の装置にも広く適用し得るものである。

【0077】次に、本発明のペリレン混成顔料、及び比較例の顔料の合成例を以下に示す。

#### 合成例1

チタニルフタロシアニン0.3gと化合物(1)のビスイミダゾールペリレン30gを900mlの濃硫酸に室温で加え、さらに2時間攪拌を行った。この硫酸溶液をガラスフィルターで濾過し不溶物を除いた後、30℃以下の水温を保って水15リットルに注ぎ込んだ。析出した粒子を濾過した後、さらに5リットルの水で3回洗浄した。濾過により得られたウェットケーキを一旦凍結した後、解凍し濾過、乾燥してペリレン混成顔料(1)を28g得た。

#### 【0078】合成例2

チタニルフタロシアニンの代わりにバナジウムオキシフタロシアニン0.1gを用いた他は合成例1と同様にペリレン混成顔料(2)を26.5g得た。

#### 【0079】合成例3

チタニルフタロシアニンの代わりにヒドロキシガリウムフタロシアニン0.15gを用いた他は合成例1と同様にペリレン混成顔料(3)を27g得た。

#### 【0080】合成例4

チタニルフタロシアニンの代わりに銅フタロシアニン

10

20

30

40

50

0.3gを用いた他は合成例1と同様にペリレン混成顔料(4)を27g得た。

【0081】合成例5(比較合成例)

チタニルフタロシアニンの量を3gとした他は合成例1と同様に混成顔料(5)を29.5g得た。

【0082】合成例6(比較合成例)

チタニルフタロシアニンの代わりに無金属フタロシアニンをを用いた他は合成例1と同様にペリレン混成顔料(6)を作製した。

【0083】合成例7(比較合成例)

\*10 【表1】

顔料 No.	X線回折角変化の有無 (基準: 合成例7のペリレン顔料)	金属原子の有無 (含有量: ppm)
ペリレン混成顔料(1)	無: 新規回折ピーク発生なし	有(650)
ペリレン混成顔料(2)	無: 新規回折ピーク発生なし	有(230)
ペリレン混成顔料(3)	無: 新規回折ピーク発生なし	有(450)
ペリレン混成顔料(4)	無: 新規回折ピーク発生なし	有(840)
ペリレン混成顔料(5)	有: 2θ7.4付近に新規回折ピーク発生	有(6500)
ペリレン混成顔料(6)	無: 新規回折ピーク発生なし	無(-)
ペリレン顔料(1)	基準のペリレン顔料	無(-)

【0086】X線回折測定

合成例1～7のペリレン混成顔料粒子及びペリレン顔料を後記する感光体1の作製に記載の方法で電荷発生層塗布液(該記載中の顔料は測定対象の顔料に変更する)を分散した後、塗布、乾燥して形成した約1mmの厚さの塗膜の粉末X線回折を測定した。図2に合成例1に示すペリレン混成顔料(1)の粉末X線回折図、図3に合成例5に示すペリレン混成顔料(5)の粉末X線回折図、図4に合成例7に示すペリレン顔料(1)の粉末X線回折図を示す。

【0087】金属原子の有無確認方法

本発明のペリレン混成顔料中の金属原子は蛍光X線(WDX)、原子吸光分析、ICP等の手段により、金属原子の有無、及びその含有量を測定することができる。

【0088】

【実施例】本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、本実施例に於いて「部」とは「質量部」を表す。

【0089】感光体1の作製

アルミニウムを蒸着したPETフィルム上に、ワイヤーバーを用いて共重合ナイロンCM8000(東レ社製)からなる厚さ約0.5μmの中間層を設けた。その上にペリレン混成顔料(1)1.5部、ブチラル樹脂0.5部、シクロヘキサノン10部、2-ブタノン40部をサンドミルを用いて分散した電荷発生層塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥膜厚約0.3μmの電荷発生層を形成した。次いでキャリア輸送物質(例示化合物T-6):0.65部、ポリカーボネイト樹脂「ユーピロン-Z200」(三菱ガス化学社製)1部をジク※50

\*合成例1のチタニルフタロシアニンを除いた他は合成例1と同様に作製し、ペリレン顔料(1)を25.8g得た。

【0084】合成例1～5の各顔料のCu-Kα特性X線によるX線回折分析による回折角の変化の有無(合成例7のペリレン顔料(1)のX線回折角を基準として)、及び金属原子含有の有無及びその含有量を下記表1に示す。

【0085】

※クロロエタン7.5部に溶解した液を電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布して乾燥膜厚約24μmの電荷輸送層を形成し、感光体1を作製した。

【0090】感光体2～7の作製

ペリレン混成顔料(1)の代わりに表1に示す合成例の2～7のペリレン混成顔料又はペリレン顔料を使用した他は感光体1と同様に感光体2～7を作製した。

【0091】感光体8の作製

円筒形アルミニウム基体上に浸漬塗布により共重合ナイロンCM8000(東レ社製)からなる付き量2.7mg/100cm<sup>2</sup>の中間層を設けた。その上に、ペリレン混成顔料(1)1.5部、ブチラル樹脂0.5部、シクロヘキサノン10部、2-ブタノン40部をサンドミルを用いて分散した液を浸漬塗布し、波長680nmでの吸光度=約1.1の電荷発生層を形成した。次いでキャリア輸送剤(化合物A):0.65部、ポリカーボネイト樹脂「ユーピロン-Z200」(三菱ガス化学社製)1部をジクロロエタン7.5部に溶解した液を電荷発生層上に浸漬塗布して乾燥膜厚約24μmの電荷輸送層を形成して、感光体8を作製した(感光体8は導電性基体以外は基本的に感光体1と同様の感光体処方である)。

【0092】感光体9～13の作製

感光体8の作製において、ペリレン混成顔料(1)をペリレン混成顔料(2)～(6)に換えた以外は感光体8と同様に感光体9～13を作製した。

【0093】評価1

大光量露光時の感光体特性の安定性を確認するため以下の評価を行った。

【0094】感光体1～7に100V/60Wの白色電  
灯光源より5cmの距離において一定時間露光を行っ  
た。露光前と露光後の電子写真特性をペーパーアナライ  
ザーEPA8100（川口電機社製）を用いて評価し  
た。帯電後の電位 $V_a$ 、表面電位を-500Vから-5\*

\*0Vに減衰させるための必要光量 $E500/50(lux \cdot sec)$ を表2に示す。

【0095】

【表2】

感光体 No.	顔料	露光時間	$-V_a(V)$	$\Delta V_a$	$E500/50(lux \cdot sec)$	$\Delta E$	備考
感光体 1	ベリレン混成顔料(1)	60 分	889/ 938	49	0.81/1.05	0.18	本発明内
感光体 2	ベリレン混成顔料(2)	60 分	1026/1105	79	0.92/1.34	0.42	本発明内
感光体 3	ベリレン混成顔料(3)	60 分	1085/1119	34	0.85/1.09	0.24	本発明内
感光体 4	ベリレン混成顔料(4)	60 分	998/1021	23	0.89/1.30	0.41	本発明内
感光体 5	ベリレン混成顔料(5)	60 分	1020/1120	100	0.84/1.45	0.61	本発明外
感光体 6	ベリレン混成顔料(6)	60 分	1123/1244	121	0.81/1.73	0.92	本発明外
感光体 7	ベリレン顔料(1)	60 分	1152/1330	134	0.80/1.67	0.87	本発明外

【0096】表2の結果より明らかなように本発明のベ  
リレン混成顔料を電荷発生剤として使用した感光体群1  
～4は大光量露光後において本発明外の感光体群5～7  
に対して帯電電位( $V_a$ )の変化 $\Delta V_a$ が少なく、光感  
度 $E500/50$ の変化 $\Delta E$ も比較例感光体群の半分以  
下に改善された。

【0097】評価2

繰り返しコピーの画像安定性を確認するために以下の評  
価を行った。

【0098】デジタル複写機Konica-7050  
(帯電極性:負、反転現象、680nm光源)改造機を  
用いて温度24～28℃、湿度54～84%RHの環境  
下でA3サイズ4、4万枚のコピーの実写を行った。感  
光体8～14を用いて繰り返し初期のコピー画像と4、※

※4万枚のコピー後の画像を以下の点に着目して評価し  
た。

【0099】白地カブリ;帯電(白地)電位( $V_H$ )の  
低下により本来白地の部分全体にトナーが現像されてし  
まう画像欠陥。

【0100】中間濃度変化;感光体の感度等の変化によ  
り感光体表面の静電潜像の電位が変化して初期の画像濃  
度を再現できなくなる画像欠陥。帯電(白地)電位( $V$   
 $H$ )と最も濃い画像濃度電位( $V_L$ )の中間電位( $V$   
 $M$ )に相当する濃度(中間濃度)の変化を示す。

【0101】1コピー目画像;感光体1回転目の画像状  
態を示す。結果を表3に示す。

【0102】

【表3】

感光体 No.	白地カブリ	中間濃度変化	1コピー目の画像	備考
感光体 8	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 9	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 10	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 11	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 12	なし	濃度低下	濃度低下	本発明外
感光体 13	あり	なし	白地カブリ	本発明外

【0103】感光体1回転目の画像が現れる1コピー目  
の画像は感光体12では濃度低下が発生し、感光体13  
では白地カブリが発生している。一方、本発明の感光体  
8～11では1コピー目から良好な画像が得られた。

【0104】評価3

低温、低湿環境での複写画像の安定性を以下の方法で評  
価した。

【0105】評価2に引き続きKonica-7050★

★(帯電極性:負、反転現象、680nm光源)改造機を  
用いて温度11℃、湿度11%RHの環境下でA3サイ  
ズ4万枚コピーの実写を行った。評価項目と評価基準は  
評価2と同じ。

【0106】結果を表4に示す。

【0107】

【表4】

感光体 No.	白地カブリ	中間濃度変化	1コピー目の画像	備考
感光体 8	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 9	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 10	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 11	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 12	なし	濃度低下	濃度低下	本発明外
感光体 13	あり	濃度低下	白地カブリ	本発明外

【0108】これから判るように感光体12及び13で☆50☆は初期もしくは繰り返しコピーにより画像欠陥が確認さ

れたが、本発明の感光体8～11は低温、低温環境においても初期及び繰返しコピーのどちらも良好な複写画像を安定して達成できた。

#### 【0109】評価4

高温、高温環境での複写画像の安定性を以下の方法で評価した。

【0110】評価3に引き続きKonica-7050（帯電極性：負、反転現象、680nm光源）改造機を用いて温度30℃、湿度82%RHの環境下でA3サイ\*

\*ズ4万枚コピーの実写を行った。評価項目と評価基準は評価2と同じ。

【0111】帯電（白地）電位（VH）、最も濃い画像濃度電位（VL）、その中間電位（VM）、 $\Delta V$ （感光体1回転目と2回転目のVHの差）の評価を行った。

【0112】結果を表5に示す。

【0113】

【表5】

感光体 No.	白地カブリ	中間濃度変化	1コピー目の画像	備考
感光体 8	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 9	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 10	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 11	なし	なし	画像欠陥無し	本発明内
感光体 12	あり	濃度低下	白地カブリ	本発明外
感光体 13	あり	濃度低下	白地カブリ	本発明外

【0114】これから判るように感光体12及び13では初期もしくは繰返しコピーにより画像欠陥が確認されたが、本発明の感光体8～11は高温、高温環境においても良好な複写画像を安定して達成できた。

#### 【0115】

【発明の効果】評価1～4の結果より、本発明の混成顔料を電荷発生物質として使用した実施例感光体により従来の感光体に比較して下記の性能を大幅に改良した。

1) 大光量露光での感度劣化が少ない

2) 連続使用後も感光体1回転目と2回転目の帯電性の差が少ない。

【0116】これらの特性を改良したことにより大光量露光、繰返し使用、低温低湿環境、高温高湿環境のすべてにおいて安定した複写画像を提供することができ

た。また、同様の条件において感光体の一回転目に画像形成しても良好な複写画像が得られた。従来の感光体はいずれかの条件において複写画像に欠陥を生じた。

【0117】以上、本発明の混成顔料を電荷発生物質として使用した電子写真感光体により様々な環境、プロセスにおいて安定した複写画像を得ることが可能とな

※【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置の1例としての断面図。

【図2】合成例1に示すペリレン混成顔料（1）の粉末X線回折図。

【図3】合成例5に示すペリレン混成顔料（5）の粉末X線回折図。

【図4】合成例7に示すペリレン顔料（1）の粉末X線回折図。

【符号の説明】

50 感光体ドラム（又は感光体）

51 露光部

52 帯電器

53 像露光器

54 現像器

57 給紙ローラー

58 転写ローラー（転写器）

59 分離ブラシ（分離器）

60 定着装置

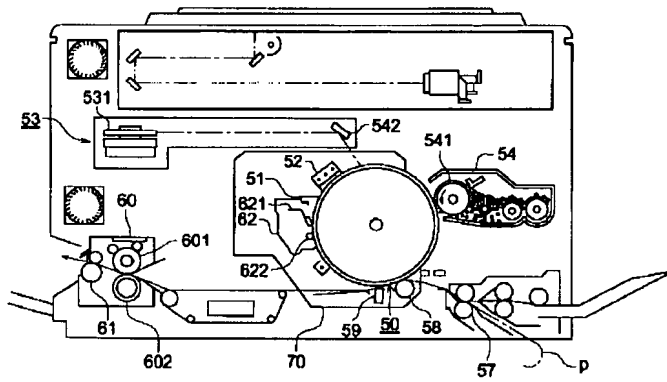
61 排紙ローラー

62 クリーニング器

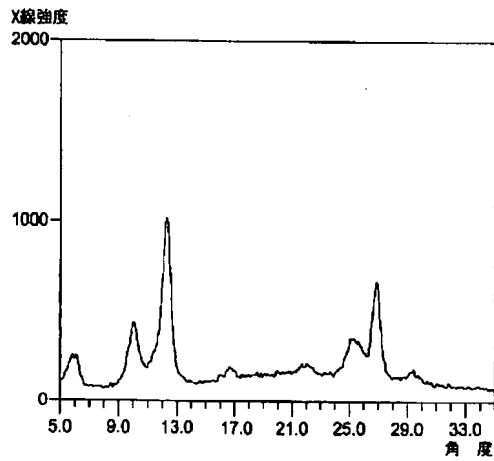
※ 70 プロセスカートリッジ



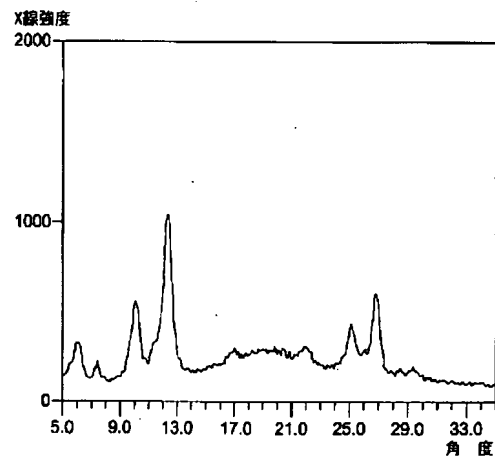
【図1】



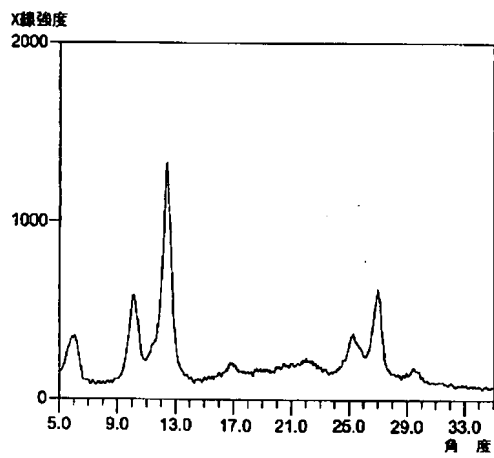
【図2】



【図3】



【図4】



[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L8: Entry 2 of 2

File: DWPI

Feb 6, 2002

DERWENT-ACC-NO: 2002-398408

DERWENT-WEEK: 200243

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mixed pigments for electrophotographic photosensitive materials with less fatigue by a high dose of light exposure and little difference in electrification at first and second rotations to form excellent images at first rotation

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

KONICA CORP

KONS

PRIORITY-DATA: 2000JP-0220537 (July 21, 2000)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 2002038047 A](#)

February 6, 2002

017

C09B067/22

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2002038047A

July 21, 2000

2000JP-0220537

INT-CL (IPC): C09B 67/22; G03G 5/05; G03G 5/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002038047A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Mixed pigments with the same X-ray diffraction pattern as that of the metal-free pigment comprises mixing a compound containing at least one metal atom and a metal-free pigment.

DETAILED DESCRIPTION - Also included are INDEPENDENT CLAIMS for:

- (1) a manufacturing method for the mixed pigments by acid paste treatment, electrophotographic photosensitive materials containing the mixed pigments;
- (2) image formation devices using the electrophotographic photosensitive materials; and
- (3) process cartridges used in the image formation devices.

USE - The mixed pigments are for electrophotographic photosensitive materials for

forming electrostatic latent images.

ADVANTAGE - The electrophotographic photosensitive materials using the mixed pigments cause less fatigue by a high dose of light exposure, have a little difference in electrification at first and second rotations, can form excellent images at first rotation and have a stable potential and stable images against changes in temperature and humidity and stable images on repeated use.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: MIX PIGMENT ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTOSENSITISER MATERIAL LESS FATIGUE  
HIGH DOSE LIGHT EXPOSE DIFFER ELECTRIC FIRST SECOND ROTATING FORM IMAGE FIRST  
ROTATING

DERWENT-CLASS: E12 E23 G08 P84 S06

CPI-CODES: E23-B; E25-E01; G06-F06;

EPI-CODES: S06-A01A1;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

D011 D019 E350 J5 J522 L9 L941 L999 M280 M320

M412 M511 M520 M530 M540 M782 M904 M905 Q346 R036

W003 W030 W334

Ring Index

09713

Specific Compounds

A0ABMK A0ABMM

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

D011 D019 E350 J5 J522 L9 L941 L999 M280 M320

M412 M511 M520 M530 M540 M782 M904 M905 Q346 R036

W003 W030 W334

Ring Index

07663

Specific Compounds

A0ABNK A0ABNM

Chemical Indexing M4 \*03\*

Fragmentation Code

A422 A940 A960 C108 C550 C710 C720 C801 C802 C803

C804 C805 C807 D000 E350 M280 M320 M411 M511 M520

M530 M540 M630 M782 M904 M905 Q346 R036 W002 W030

W326 W334

Ring Index

07541 07541

Specific Compounds

06341K 06341M A1A3NK A1A3NM

Registry Numbers

1386U

Chemical Indexing M4 \*04\*

Fragmentation Code

B614 B720 B732 B831 B840 D000 E350 M280 M320 M411

M511 M520 M530 M540 M782 M904 M905 Q346 R036 W002

W030 W326 W334  
Markush Compounds  
200061-58202-K 200061-58202-M

## Chemical Indexing M4 \*05\*

## Fragmentation Code

A212 A313 A331 A382 A422 A423 A426 A429 A430 A960  
C710 D000 E350 M280 M320 M411 M511 M520 M530 M540  
M630 M640 M782 M904 M905 Q346 R036 W002 W030 W326  
W334

## Ring Index

07541

## Markush Compounds

200061-58201-K 200061-58201-M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1386U

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-112161

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-312518

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)